

51

Int. Cl. 2:

C 07 C 103/737

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 07 C 102/00

A 01 N 9/20

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 28 51 379 A 1

11

# Offenlegungsschrift 28 51 379

21

Aktenzeichen:

P 28 51 379.3

22

Anmeldetag:

28. 11. 78

43

Offenlegungstag:

31. 5. 79

31

Unionspriorität:

32 33 31

29. 11. 77 Japan P 143672-77

27. 10. 78 Japan P 133015-78

54

Bezeichnung:

Tetrahydrophthalamidderivate

71

Anmelder:

Takeda Chemical Industries, Ltd., Osaka (Japan)

74

Vertreter:

Klöpsch, G., Dr.-Ing., Pat.-Anw., 5000 Köln

72

Erfinder:

Nagase, Hiroshi, Kawanishi, Hyogo, (Japan)

DE 28 51 379 A 1

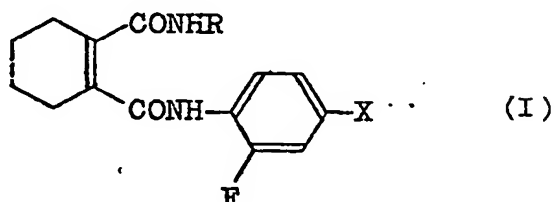
Case 52 880

Takeda Chemical Industries, Ltd., Osaka (Japan)

Tetrahydrophthalamidderivate

P a t e n t a n s p r ü c h e

1) Verbindungen der Formel:

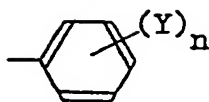


5 worin X Chlor oder Brom bedeutet und R Wasserstoff oder  
eine Alkyl-, substituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, substitu-  
ierte Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe darstellt.

2) Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekenn-  
zeichnet, dass die substituierten Alkylgruppen durch  
Hydroxyl, Cyano, Halogen, Carboxyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl,  
10 Acyloxy, Furyl, Gruppen der Formel:

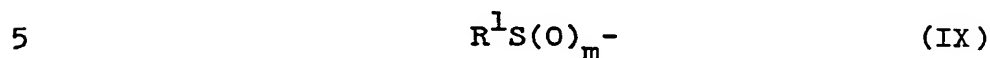
20.11.78/Dr.PB/me/gl

2851379



(VIII)

worin Y Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy, Nitro oder Hydroxyl darstellt und n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, oder Gruppen der Formel:



worin  $R^1$  Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen darstellt und m eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist, substituiert sind bzw. die substituierten Cycloalkylgruppen durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Halogen substituiert sind.

10 3) Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass X Chlor bedeutet.

4) Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass X Brom bedeutet.

15 5) Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R Wasserstoff, Alkyl, vorzugsweise Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, oder substituiertes Alkyl, dessen Alkylrest vorzugsweise unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, insbesondere Benzyl, bedeutet.

20 6) Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R Cyclohexyl, Allyl oder Propargyl bedeutet.

909822/0829

2851379

7) Verbindungen nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass  $m = 0$  ist.

8) N-Benzyl-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamid,

5 N-n-Heptyl-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamid,

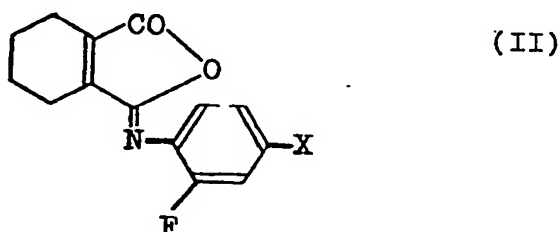
N-n-Octyl-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamid,

10 N-n-Butyl-N'-(2-fluor-4-bromphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamid oder

N-Benzyl-N'-(2-fluor-4-bromphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamid

nach Anspruch 1.

9) Verfahren zur Herstellung von Verbindungen  
15 nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel:



mit einer Verbindung der Formel:

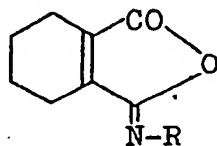


20 umgesetzt oder zur Herstellung von Verbindungen nach An-

909822/0829

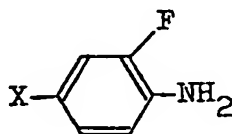
2851379

spruch\_1, worin R nicht Wasserstoff bedeutet, eine Verbindung der Formel:



(IV)

5 worin R nicht Wasserstoff bedeutet, mit einem Amin der Formel:



(V)

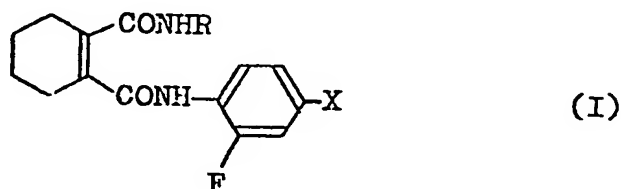
umsetzt.

10 10) Herbizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als Wirkstoffkomponente sowie mindestens einen festen oder flüssigen Träger enthält.

2851379

Tetrahydrophthalamidderivate

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf neue Tetrahydrophthalamidderivate der Formel:



- 5    worin X Chlor oder Brom bedeutet und R Wasserstoff oder eine Alkyl-, substituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, substituierte Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe bedeutet, auf Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen sowie auf Präparate, die diese Verbindungen enthalten. Die
- 10   Verbindungen haben herbizide Aktivität.

- Bei Untersuchungen mit dem Zweck, neue Herbizide aufzufinden, wurde festgestellt, dass die neuen Verbindungen der obigen Formel I eine hervorragende herbizide Aktivität gegen Gräser und breitblättrige Unkräuter
- 15   zeigen. Die Verbindungen der Formel I sind hochwirksam gegen einjährige und winterharte Gräser oder Unkräuter und können wirksam als Herbizide in Sumpfreisfeldern und/oder bebauten Ländereien verwendet werden.

909822/0829

2851379

- Gegen die Verbindungen der Formel I empfindliche Gräser und Unkräuter sind in Sumpfreisfeldern: einjährige, einkeimblättrige Pflanzen, wie Hühnerhirse (*Echinochloa oryzicola* Vasing.), "umbrella plant" (*Cyperus difformis* L.),
- 5 Monochoria (*Monochoria vaginalis* PRESL.) usw., einjährige zweikeimblättrige Pflanzen, wie "false pimpernel" (*Lindernia procumbens* Philcox), "toothcup" (*Rotala indica* KOEHNE), Vogelmiere (*Stellaria media* Vill.) usw., und winterharte Unkräuter, wie Sumpfbinsse (*Eleocharis acicularis* Roem et Schult.), *Sagittaria pygmaea* Miq., *Cyperus serotinus* Rottb., *Scirpus juncoides* Roxb. var. *ohwianus* J. Koyama usw.; und in bebauten Ländereien: einjährige einkeimblättrige Pflanzen, wie Fingergras (*Digitaria adscendens* HENR.), *Setaria viridis* Beauv., *Echinochloa crus-galli* Beauv. var. *praticola* Ohwi, *Panicum dichotomiflorum* Michx., *Commelina communis* L., Wasserfuchsschwanz (*Alopecurus aqualis* Sobol. var. *amurensis* Ohwi),
- 15 einjähriges Rispengras (*Poa annua* L.) usw., und einjährige zweikeimblättrige Pflanzen, wie Fuchsschwanz
- 20 (*Amaranthus retroflexus* L.), weisser Gänsefuß (*Chenopodium album* L.), "inutade" (*Polygonum Blumei* Meisn.) und Kohlportulak (*Portulaca oleracea* L.), *Sida spinosa* L., *Abutilon theophrasti* Medic., *Xanthium strumarium* L., und winterharte Unkräuter, wie *Sorghum halepense* Pers. Die
- 25 Verbindungen der Formel I können sowohl vor dem Auflaufen als auch nach dem Auflaufen aufgebracht werden. Im Hinblick auf die hohe Selektivität der Verbindungen der Formel I bei der Anwendung zur Vorauflaufbehandlung von Kulturpflanzen, insbesondere von Leguminosen (Hülsenfrüchten)
- 30 vermögen diese Verbindungen der Formel I die oben genannten Unkräuter selektiv zu bekämpfen, ohne Sojabohnen oder andere Kulturpflanzen wesentlich zu schädigen. Aufgrund

909822/0829

2851379

dieser Feststellungen wurden weitere Untersuchungen ausgeführt, die zur vorliegenden Erfindung führten.

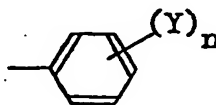
Wenn R in Formel I Alkyl bedeutet, kann es sich um eine unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe, wie

5 Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Lauryl oder Stearyl, handeln, wobei Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen besonders bevorzugt werden.

10 Beispiele von substituierten Alkylgruppen sind Alkylgruppen, die z.B. durch Hydroxyl, Cyano, Halogen, beispielsweise Chlor, Brom usw., Carboxyl, unverzweigte oder verzweigte Alkoxygruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoff-

15 atomen, beispielsweise Methoxy, Aethoxy, Isopropoxy, n-Propoxy usw., Alkoxycarbonylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Aethoxycarbonyl usw., Acyloxygruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Acetoxy, Propionyloxy, Benzoyloxy usw., Furylgruppen, die gegebenenfalls substituiert sein können, beispielsweise

20 durch Nitro, Halogen oder Alkylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Gruppen der Formel:



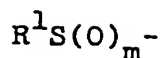
(VIII)

worin Y Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy, Nitro oder Hydroxyl darstellt und n eine ganze Zahl von 1

25 bis 3 ist, oder Gruppen der Formel:

909822/0829

2851379



(IX)

worin  $R^I$  unverzweigtes oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen darstellt und m eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist, substituiert sind.

5                    In der Formel VIII bedeutet das Halogen vorzugsweise Chlor oder Brom, das Niederalkyl vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und das Niederalkoxy vorzugsweise eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen. Die Gruppe der Formel VIII ist vorzugsweise  
10 eine unsubstituierte Phenylgruppe oder eine durch einen oder zwei Substituenten, wie Chlor oder Methyl, substituierte Phenylgruppe. Bevorzugte Beispiele von Gruppen der Formel IX sind Aethylthio, n-Propylthio, n-Butylthio, Aethylsulfinyl, Aethylsulfonyl, n-Propylsulfinyl, n-Propyl-  
15 sulfonyl und n-Butylsulfonyl.

Besonders erwünschte substituierte Alkylgruppen enthalten einen unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Die substituierten Alkylgruppen können zwei oder mehr Substituenten enthalten, die gleich oder verschieden sein können.  
20

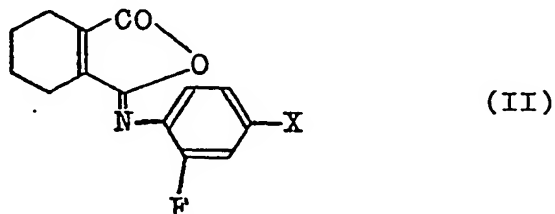
Beispiele von Cycloalkylgruppen sind Cycloalkylgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Beispiele von substituierten Cycloalkylgruppen sind Cycloalkylgruppen, die z.B. durch Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Halogenatome, beispielsweise Chlor, Brom usw., substituiert sind. Die Alkenylgruppen sind vorzugsweise Alkenylgruppen mit 2 bis 8 Koh-  
25

909822/0829

2851379

lenstoffatomen, insbesondere 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Allyl, Methallyl, Pentenyl, Butenyl oder Hexenyl. Die Alkynylgruppen sind vorzugsweise Alkynylgruppen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Propargyl. Diese Alkenyl- bzw. Alkynylgruppen können gegebenenfalls substituiert sein, z.B. durch Phenylgruppen.

Die Verbindungen der Formel I können z.B. hergestellt werden, indem man ein Tetrahydroisophthalimid der Formel:



mit einer Verbindung der Formel:



umsetzt.

Wenn die Verbindung der Formel III ein primäres Amin ist, kann dieses entweder in Form der freien Base oder in Form eines Salzes, dessen Anion die Reaktion nicht beeinflusst, verwendet werden. Beispiele von Salzen der primären Amine der Formel III sind Salze mit Halogenwasserstoffen, z.B. Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff usw., und mit anorganischen oder organischen Säuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, Essigsäure usw.. Falls die Verbindung der Formel III Ammoniak ist, kann sie in

909822/0829

2851379

Gasform oder in Lösung, vorzugsweise mit einem Lösungsmittel, verwendet werden. Die Reaktion wird normalerweise unter Verwendung von ca. 1 bis mehreren Molen, vorzugsweise ca. 1 bis 1,2 Mol, der Verbindung der Formel III

5 pro Mol der Verbindung der Formel II ausgeführt. Die Reaktion wird zweckmässig in einem inerten Lösungsmittel, wie einem Kohlenwasserstoff, beispielsweise Benzol, Toluol, Hexan, Cyclohexan usw., einem halogenierten Kohlenwasserstoff, beispielsweise Dichlormethan, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol usw., Diäthyläther, Dioxan, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Aceton, Methyläthylketon, Aethylacetat, Nitrobenzol oder dergleichen, ausgeführt. Die

10 Reaktion wird normalerweise bei ca. 5 bis ca. 60°C, vorzugsweise zwischen 20 und 40°C, ausgeführt. Normalerweise beträgt die Reaktionsdauer ca. 5 Minuten bis ca. 10 Stunden, zweckmässig 10 Minuten bis 1 Stunde.

15

Die so erhaltene Verbindung der Formel I kann nach an sich bekannten Verfahren isoliert und gereinigt werden, beispielsweise durch Einengen, Einengen unter

20 vermindertem Druck, Extrahieren mit einem Lösungsmittel, Phasentransfer, Kristallisation, Umkristallisation und Chromatographie.

Die Tetrahydrophthalamidderivate der Formel I können auch hergestellt werden, indem man ein Tetrahydroisophthalimid der Formel:

25

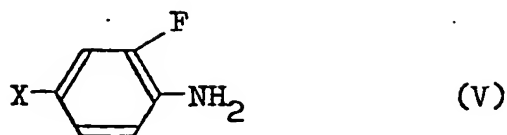


(IV)

909822/0829

2851379

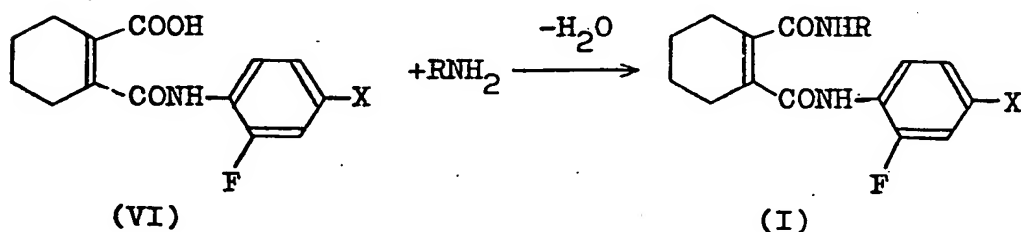
mit einem Amin der Formel:



umsetzt.

Das Amin der Formel V kann in Form der freien  
 5 Base oder in Form eines Salzes, wie sie oben im Zusammen-  
 hang mit der Verbindung der Formel III erwähnt wurde, ver-  
 wendet werden. Allgemein kann diese Reaktion unter den  
 gleichen Bedingungen ausgeführt werden, die im Zusammen-  
 hang mit der Umsetzung der Verbindung der Formel II mit  
 10 der Verbindung der Formel III erläutert wurden. Somit kön-  
 nen die Mengenverhältnisse der Reaktionsteilnehmer, das  
 Lösungsmittel, die Temperatur, die Reaktionsdauer, die  
 Isolierungsverfahren und andere Parameter unter den wei-  
 ter oben erwähnten gewählt werden.

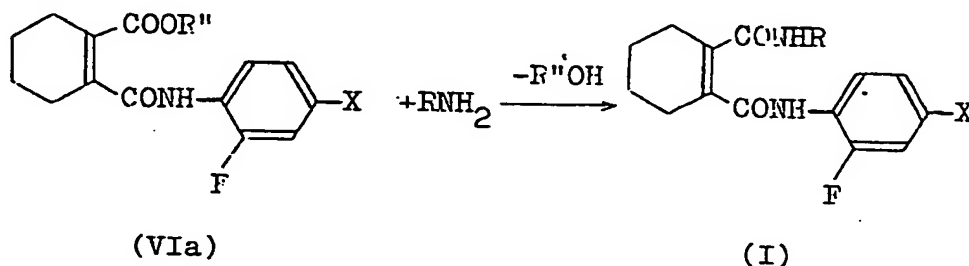
15 Die Tetrahydrophthalamidderivate der Formel I  
 können auch mittels eines Verfahrens synthetisiert werden,  
 bei dem eine Tetrahydrophthalamidsäure unter Wasserabspal-  
 tung direkt mit einem primären Amin umgesetzt wird:



909822/0829

2851379

oder man kann auch ein Verfahren anwenden, bei dem ein Tetrahydrophthalamidsäureester mit einem primären Amin umgesetzt wird:



5 wobei R'' ein von R verschiedener Kohlenwasserstoffrest ist.

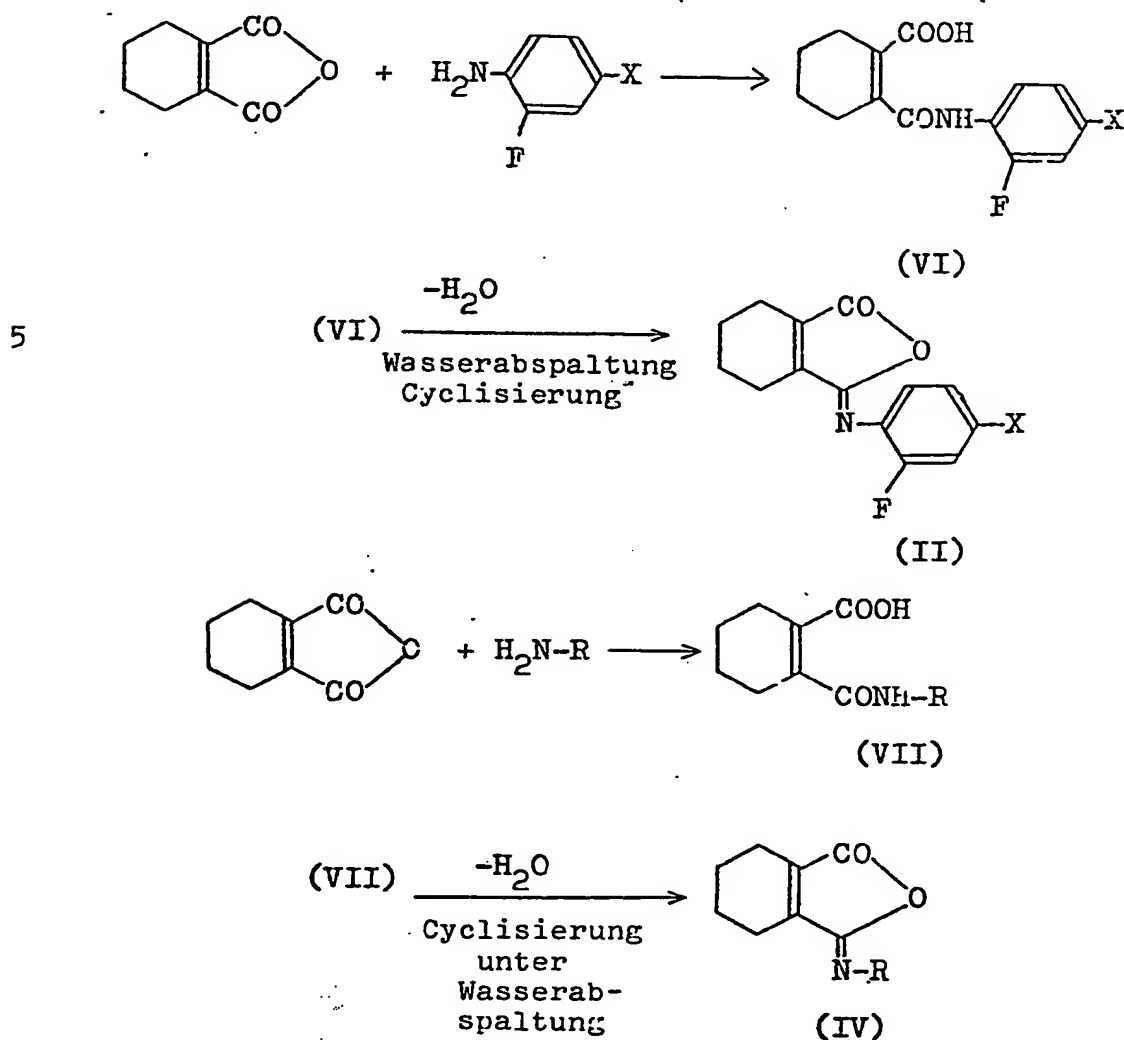
Die Tetrahydrophthalamidderivate der Formel I, worin R Alkylsulfinylalkyl oder Alkylsulfonylalkyl bedeutet, können auch synthetisiert werden, indem man Tetrahydrophthalamidderivate der Formel I, worin R eine Alkylthioalkylgruppe bedeutet, oxydiert, z.B. mit m-Chlorperbenzoesäure oder Wasserstoffperoxyd. Die Tetrahydrophthalamidderivate der Formel I, worin R Acyloxyalkyl bedeutet, können auch synthetisiert werden, indem man Tetrahydrophthalamidderivate der Formel I, worin R eine Hydroxyalkylgruppe bedeutet, mit einem entsprechenden Acylierungsmittel, z.B. Acetylchlorid, acyliert.

20 N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid, das unter die Formel der Ausgangsverbindungen der Formel II für die Zwecke der Erfindung fällt, ist aus der US-PS Nr. 3.990.880 bekannt, und andere Verbindungen der Formel II sowie Verbindungen der Formel IV können beispielsweise nach dem in der oben genannten

909822/0829

2851379

— Patentschrift beschriebenen Verfahren, einem analogen Verfahren oder dem im folgenden schematisch dargestellten Verfahren hergestellt werden:



Die Tetrahydrophthalamidsäuren der Formel VI und VII können nach den schematisch oben dargestellten Verfahren hergestellt werden, d.h. durch Umsetzung von

10

909822/0829

2851379

3,4,5,6-Tetrahydrophthalsäureanhydrid mit einem Amin in praktisch äquimolaren Mengen in einem inerten Lösungsmittel, normalerweise bei 10 bis 90 °C, vorzugsweise bei 20 bis 60 °C, während 5 Minuten bis einer Stunde. Beispiele  
5 der genannten inerten Lösungsmittel sind Benzol, Toluol, Hexan, Dichlormethan, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol, Diäthyläther, Dioxan, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Aceton, Methyläthylketon, Äthylacetat und Nitrobenzol. Obgleich die Verbindungen der Formel VI und VII nach an  
10 sich bekannten Verfahren isoliert und gereinigt werden können, kann man sie mit Vorteil direkt der Cyclisierung unter Wasserabspaltung zu Verbindungen der Formel II bzw. IV unterwerfen, so dass die Isolierungs- und Reinigungs-  
verfahren umgangen werden. Die Cyclisierung unter Wasser-  
15 abspaltung von 3,4,5,6-Tetrahydrophthalamidsäuren der Formel VI oder VII wird vorteilhaft in einem inerten Lösungsmittel unter Verwendung eines wasserabspaltenden Kondensationsmittels ausgeführt. Beispiele von wasserab-  
spaltenden Kondensationsmitteln sind Carbodiimide, wie  
20 Dicyclohexylcarbodiimid, Diäthylcarbodiimid usw., Kombinationen von Basen von Acylierungsmitteln und Kombinationen von Basen mit Säurehalogenide bildenden Mitteln. Beispiele der genannten Basen sind tertiäre organische  
Amine, wie Pyridin, Chinolin, Dimethylanilin, Triäthyl-  
25 amin, Trimethylamin usw., und Alkalimetallcarbonate und -bicarbonate, wie Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat usw. Beispiele der genannten  
Acylierungsmittel sind Chlorkohlensäureester, z.B. Chlorkohlensäuremethylester, Chlorkohlensäureäthylester usw.,  
30 sowie Benzoylchlorid, während die genannten Säurehalogenide bildenden Mittel z.B. Phosgen, Thionylhalogenide,

909822/0829

2851379

- 5 -beispielsweise Thionylchlorid, Thionylbromid usw.,  
sowie Phosphoroxychlorid sein können. Die Menge des  
wasserabspaltenden Kondensationsmittels beträgt norma-  
lerweise ca. 1 bis 2 Mol, vorzugsweise ca. 1 bis 1,2 Mol,  
10 pro Mol der Verbindung der Formel VI oder VII. Wenn ein  
Carbodiimidderivat als wasserabspaltendes Kondensations-  
mittel verwendet wird, erfolgt die Reaktion normalerwei-  
se bei ca. 0 bis ca. 50 °C. Bei Verwendung einer Kombi-  
nation einer Base mit einem Acylierungsmittel oder mit  
15 einem Säurehalogenide bildenden Mittel erfolgt die Reak-  
tion normalerweise bei ca. -15 bis ca. +60 °C. Die Reak-  
tionsdauer liegt normalerweise im Bereich von ca. 30  
Minuten bis ca. 3 Stunden. Das bei dieser Cyclisierungs-  
reaktion unter Wasserabspaltung verwendete inerte Lösungs-  
20 mittel kann z.B. ein Kohlenwasserstoff, beispielsweise  
Benzol, Toluol, Hexan, Cyclohexan usw., ein halogenier-  
ter Kohlenwasserstoff, beispielsweise Dichlormethan,  
Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol usw., Diäthyläther,  
Dioxan, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Aceton, Methyl-  
äthylketon, Aethylacetat oder Nitrobenzol sein.

- 25 Obgleich die Verbindungen der Formel II und IV  
nach an sich bekannten Verfahren isoliert und gereinigt  
werden können, kann man sie mit Vorteil direkt mit dem  
genannten Amin zu der Verbindung der Formel I umsetzen,  
wodurch die Isolierungs- und Reinigungsverfahren umgangen  
werden.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel  
I können folgendermassen zum Zwecke der Unkrautbekämpfung  
verwendet werden: Eine oder zwei oder mehr Verbindungen

909822/0829

2851379

der Formel I können zuerst in einem flüssigen Träger, z.B. einem Lösungsmittel, der sich für die beabsichtigte Anwendung eignet, gelöst oder dispergiert oder mit einem geeigneten festen Träger, z.B. einem Verdünnungsmittel  
5 oder Bindemittel, gemischt oder darauf adsorbiert werden und dann, erforderlichenfalls unter Zusatz von Emulgatoren, Suspendiermitteln, Streckmitteln, Eindringmitteln, Netzmitteln, die Viskosität erhöhenden Mitteln, Stabilisatoren und/oder anderen Additiven, zu Anwendungsformen,  
10 wie Oellösungen, emulgierbaren Konzentraten, Spritzpulvern, Stäubemitteln, Granulaten, Tabletten, Aerosolnebeln oder Salben, formuliert werden. Diese Präparate können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

Obgleich die Konzentration der Wirkstoffkomponente bzw. Wirkstoffkomponenten in einem solchen herbi-  
15 ziden Mittel von der beabsichtigten Anwendung abhängt, ist es zweckmässig, z.B. ca. 10 bis 90 Gew.-% im Falle von emulgierbaren Konzentraten oder Spritzpulvern, ca. 0,1 bis 10 Gew.-% im Falle von Oellösungen und Stäubemitteln und ca. 1 bis 20 Gew.-% im Falle von Granulaten  
20 anzuwenden. Selbstverständlich sind aber Abweichungen von den oben angegebenen Bereichen je nach der beabsichtigten Anwendung zulässig. Bei Verwendung von emulgierbaren Konzentraten und Spritzpulvern werden diese Präparate  
25 vorteilhaft mit einem Verdünnungsmittel, wie Wasser, auf eine geeignete Konzentration, z.B. auf die 100-fache bis 100.000-fache Verdünnung, verdünnt.

Beispiele der oben erwähnten flüssigen Träger (Lösungsmittel) für die Verwendung bei der Herstellung

909822/0829

2851379

- der vorliegenden herbiziden Mittel sind Wasser, Alkohole, beispielsweise Methanol, Aethanol, Aethylenglycol usw., Ketone, beispielsweise Aceton, Methyläthylketon usw., Aether, beispielsweise Dioxan, Tetrahydrofuran, 5 Cellosolve usw., aliphatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Benzin, Kerosin, Heizöl, Maschinenöl usw., aromatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Benzol, Toluol, Xylol, Solventnaphtha, Methylnaphthalin usw., halogenierte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Chloroform, 10 Tetrachlorkohlenstoff usw., Säureamide, beispielsweise Dimethylformamid usw., Ester, beispielsweise Aethylacetat, Butylacetat, Fettsäureglycerinester usw., Nitrile, z.B. Acetonitril usw., und andere Lösungsmittel. Diese Lösungsmittel können allein oder im Gemisch mit- 15 einander verwendet werden. Die festen Träger (Verdünnungsmittel oder das Volumen erhöhende Mittel) können z.B. beliebige Träger, wie pflanzliche Pulver, beispielsweise Sojabohnenmehl, Tabakblätterpulver, Weizenmehl, Sägemehl usw., mineralische Pulver, beispielsweise Kaolin, 20 Bentonit, säureaktivierter und andere Tone, Talkumpulver, Agalmatolit und andere Talkumsorten, Diatomeenerde, Glimmerpulver und andere Formen von Siliciumdioxid, Aluminiumoxyd, Schwefelblume, Aktivkohle usw., oder Gemische derartiger Träger sein. Diese festen Träger können 25 allein oder in beliebigen Mischungen verwendet werden.

Als Grundlagen für die Salben kann man unter anderem Polyäthylenglycol, Pectin, Ester mehrwertiger Alkohole und höherer Fettsäuren, z.B. Glycerylmonostearat, 30 Cellulosederivate, z.B. Methylcellulose, Natriumalginat,

909822/0829

2851379

5 Bentonit, höhere Alkohole, z.B. Glycerin und andere mehrwertige Alkohole, Vaseline, weisse Rohvaseline, flüssiges Paraffin, Schweineschmalz, pflanzliche Oele, Lanolin, entwässertes Lanolin, hydrierte Oele, Wachse, Harze usw. verwenden. Diese Salbengrundlagen können allein oder in Form von Mischungen miteinander mit oder ohne Zusatz von oberflächenaktiven Mitteln oder anderen Additiven verwendet werden.

10 Als Beispiele von oberflächenaktiven Mitteln, die als Emulgatoren, Streckmittel, Eindringmittel, Dispergiermittel usw. dienen, sind Seifen, Polyoxyalkylaryl-  
15 ester (z.B. Nonal <sup>®</sup>, Takemoto Yushi K.K.), Alkylsulfate (z.B. Emal 10 <sup>®</sup>, Emal 40 <sup>®</sup>, Kao Atlas K.K.), Alkylsulfonate (z.B. Neogen <sup>®</sup>, Neogen T <sup>®</sup>, Daiichi Kogyo Seiyaku K.K., Neopelex <sup>®</sup>, Kao Atlas K.K.), Polyäthylenglycol-  
äther (z.B. Nonipol 85 <sup>®</sup>, Nonipol 100 <sup>®</sup>, Nonipol 160 <sup>®</sup>, Sanyo Kasei K.K.), Ester mehrwertiger Alkohole (z.B. Tween 20 <sup>®</sup>, Tween 80 <sup>®</sup>, Kao Atlas K.K.) usw.

20 Bei der Verwendung als Herbizid können die Verbindungen der Formel I in einer Menge von ca. 1 bis ca. 50 g, vorzugsweise ca. 2 bis ca. 40 g, pro Ar eines Sumpfreisfeldes oder von ca. 1 bis ca. 50 g, vorzugsweise ca. 2 bis ca. 40 g, pro Ar eines trockenen Feldes  
25 verwendet werden. Vorzugsweise werden die Verbindungen der Formel I als Voraufdauerherbizide verwendet. Die Verbindungen der Formel I haben eine geringe Toxizität in Bezug auf Säugetiere und Fische und eignen sich daher für die Verwendung für landwirtschaftliche Zwecke. In herbizide Mittel, die die Verbindungen der Formel I ent-

2851379

halten, können ausserdem andere Herbizide, das Pflanzenwachstum regulierende Mittel, Fungizide, z.B. organische Chlorverbindungen, organische Schwefelverbindungen, Antibiotika usw., Insektizide, z.B. organische Phosphorverbindungen, natürliche Insektizide usw., Mitizide, Nematozide, synergistische Mittel, Anlockmittel, Abstossmittel, Pigmente, Düngemittel usw. eingearbeitet werden.

Einige beispielhafte Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel II, IV, VI und VII werden im folgenden anhand von Bezugsbeispielen beschrieben.

Bezugsbeispiel 1

(1) Herstellung von 2-Fluor-4-chloranilin

2-Fluoranilin wurde in Benzol mit Essigsäureanhydrid zu 2-Fluoracetanilid acetyliert. Das 2-Fluoracetanilid wurde bei 43 bis 52 °C in Eisessig gehalten und 1 Äquivalent Chlorgas eingeleitet, wodurch 2-Fluor-4-chloracetanilid erhalten wurde. Dieses Produkt wurde mit Salzsäure entacetyliert und Natriumhydroxyd neutralisiert, wobei 2-Fluor-4-chloranilin als Öl erhalten wurde, das bei 64 bis 65 °C/0,25 mm Quecksilbersäule siedet.

(2) Verfahren zur Herstellung von N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamidsäure

7,7 g 3,4,5,6-Tetrahydrophthalsäureanhydrid und 7,2 g 2-Fluor-4-chloranilin wurden zu 50 ml Aceton gegeben; nach 5-minütigem Rühren bei 50 bis 55 °C wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck eingeengt. Die resultierenden Kristalle wurden mit n-Hexan gewaschen. Ausbeute: 13,2 g; Schmelzpunkt 92 bis 94 °C.

909822/0829

2851379

Bezugsbeispiel 2

Verfahren zur Herstellung von N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-  
3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid

5 5,0 g N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetra-  
hydrophthalamidsäure wurden in 40 ml Benzol suspendiert;  
nach Zusatz von 3,6 g Dicyclohexylcarbodimid wurde die  
Suspension eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt.  
Nachdem das unlösliche Material abfiltriert worden war,  
wurde das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockene  
10 eingeengt. Die resultierenden Kristalle wurden mit einer  
kleinen Menge n-Hexan gewaschen. Ausbeute: 3,4 g;  
Schmelzpunkt 76 bis 80 °C. Schmelzpunkt nach Umkristalli-  
sation aus einer kleinen Menge Aether 82 bis 84 °C.

Bezugsbeispiel 3

15 (1) Herstellung von 2-Fluor-4-bromanilin

51,0 g 2-Fluoranilin wurden in 200 ml Methylen-  
chlorid gelöst; unter Kühlen auf 0 °C und Rühren wurden  
81,7 g N-Bromsuccinimid in kleinen Mengen im Verlauf  
einer Stunde zugesetzt. Das Gemisch wurde weitere 20 Mi-  
20 nuten lang gerührt, danach mit kaltem Wasser gewaschen  
und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die  
Methylenchloridschicht wurde eingeengt und das resultie-  
rende Öl unter vermindertem Druck destilliert. Nach dem  
obigen Verfahren wurde 2-Fluor-4-bromanilin als Öl erhal-  
25 ten, das bei 75 bis 80 °C/0,3 mm Quecksilbersäule siedet.

(2) Herstellung von N-(2-Fluor-4-bromphenyl)-3,4,5,6-  
tetrahydrophthalamidsäure

16,0 g 3,4,5,6-Tetrahydrophthalsäureanhydrid

909822/0829

2851379

und 20,0 g 2-Fluor-4-bromanilin wurden zu 100 ml Aceton gegeben; nach 2-stündigem Rühren bei 40 bis 45 °C wurde das Gemisch unter vermindertem Druck zur Trockene eingengt. Die resultierenden Kristalle wurden mit n-Hexan gewaschen. Ausbeute: 30,3 g; Schmelzpunkt 98 bis 99 °C.

Bezugsbeispiel 4

Herstellung von N-(2-Fluor-4-bromphenyl)-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid

84,4 g N-(2-Fluor-4-bromphenyl)-3,4,5,6-tetrahydroisophthalamidsäure und 51,0 g Dicyclohexylcarbodiimid wurden zu 600 ml Toluol gegeben, worauf das Gemisch 2 Stunden lang bei 0 bis 10 °C gerührt wurde. Der Niederschlag wurde entfernt und das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockene eingengt. Das Öl wurde durch Dekantieren mit n-Hexan gewaschen. Die Kristalle wurden durch Filtration gewonnen und mit einer kleinen Menge kaltem n-Hexan gewaschen. Ausbeute: 36,4 g; Schmelzpunkt 45 bis 46 °C.

Bezugsbeispiel 5

Herstellung von N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid

3,0 g N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydroisophthalamidsäure wurden in 30 ml Benzol suspendiert; nach Zusatz von 1,6 g Pyridin wurde eine Lösung von 1,3 g Thionylchlorid in 5 ml Benzol im Verlauf von 15 Minuten zugetropft, während die Suspension auf 5 bis 10 °C gehalten wurde. Das Reaktionsgemisch wurde bei der gleichen Temperatur eine Stunde lang gerührt; danach wurde es

909822/0829

2851379

gründlich mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die Benzolschicht wurde unter vermindertem Druck eingeeengt; unter Zusatz einer kleinen Menge n-Hexan wurde das resultierende Öl in einem Kühlschrank aufbewahrt. Die Kristalle, die sich ausschieden, wurden durch Filtration gewonnen und mit einer kleinen Menge kaltem n-Hexan gewaschen. Ausbeute: 2,5 g; Schmelzpunkt 77 bis 82 °C. Schmelzpunkt nach Umkristallisation aus einer kleinen Menge n-Hexan 82 bis 84 °C.

10 Die folgenden Verbindungen wurden durch Ausführung der in den Bezugsbeispielen 1 bis 3 beschriebenen Reaktionen erhalten:

- (1) N-Isopropyl-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid,  
Smp. 45 bis 47 °C.
- 15 (2) N-tert.-Butyl-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid,  
Smp. 70 bis 73 °C.
- (3) N-Lauryl-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid,  
Smp. 28 bis 29 °C.
- (4) N-Benzyl-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid,  
20 Smp. 93 bis 94 °C.

#### Beispiel 1

Herstellung von N-Isopropyl-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalimid

25 2,8 g N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid wurden in 40 ml Aceton gelöst, worauf unter Rühren bei Raumtemperatur 0,6 g Isopropylamin zugesetzt wurden. Man liess das Gemisch 10 Stunden lang stehen; danach wurde der Niederschlag durch Filtration gewonnen und

2851379

mit Aceton gewaschen. Ausbeute: 3,0 g; Schmelzpunkt 188 bis 189 °C.

#### Beispiel 2

Herstellung von N-Allyl-N'-(2-fluor-4-bromphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamid

2,0 g N-(2-Fluor-4-bromphenyl)-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid wurden in 30 ml Toluol gelöst; eine Lösung von 0,35 g Allylamin in 10 ml Toluol wurde unter Rühren bei Raumtemperatur zu der obigen Lösung zugetropft. Das Gemisch wurde 90 Minuten lang gerührt; danach wurde der Niederschlag durch Filtration gewonnen und mit Toluol gewaschen. Ausbeute: 2,3 g; Schmelzpunkt 167 bis 169 °C.

#### Beispiel 3

Herstellung von N-Benzyl-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamid

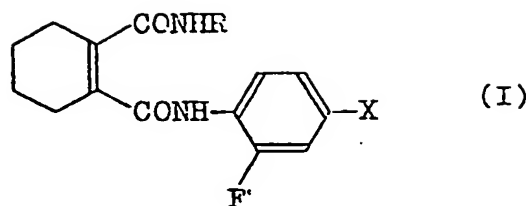
2,4 g N-Benzyl-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid wurden in 50 ml Aceton gelöst, worauf 1,5 g 2-Fluor-4-chloranilin zugesetzt wurden. Das Gemisch wurde 2 Stunden lang bei 40 bis 50 °C gerührt; danach wurde der Niederschlag durch Filtration gewonnen und mit Aceton gewaschen. Ausbeute: 3,0 g; Schmelzpunkt 121 bis 123 °C.

#### Beispiele 4 bis 49

Die folgenden Verbindungen der Formel I wurden nach den in den Beispielen 1 bis 3 beschriebenen Verfahren erhalten.

909822/0829



2851379



No.	Y	R	Smp. (°C)
4	Cl	CH <sub>3</sub>	169-170
5	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	182-183,5
6	Cl	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	168-169
7	Cl	-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	157-158
8	Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	144-146
9	Cl	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	164
10	Cl	sec.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	177-179
11	Cl	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	209-210
12	Cl	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	152,5-153,5
13	Cl	i-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	168-169
14	Cl	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	138-139
15	Cl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{t-C}_4\text{H}_9\text{-CH-} \end{array}$	204-205

909822/0829

2851379

16	Cl	$n-C_7H_{15}$	145-146
17	Cl	$C_6H_{13}-\overset{\overset{CH_3}{ }}{CH}-$	141-143
18	Cl	$n-C_8H_{17}$	136-137.
19	Cl	$n-C_9H_{19}$	132-133
20	Cl	$n-C_{11}H_{23}$	124-126
21	Cl	$n-C_{12}H_{25}$	125-127
22	Cl	$n-C_{14}H_{29}$	125-127
23	Cl	$n-C_{16}H_{33}$	125-127
24	Cl	$n-C_{18}H_{37}$	119-121
25	Cl	$C_4H_9-\overset{\overset{C_2H_5}{ }}{CH}-CH_2-$	114-117
26	Cl		197,5-199
27	Cl	$C_6H_5-CH_2CH_2-$	153-155
28	Cl	$C_6H_5-CH_2CH_2CH_2-$	137-139
29	Cl		177-178
30	Cl	$i-C_3H_7O-(CH_2)_3-$	115-117
31	Br	$CH_3$	178-180
32	Br	$C_2H_5$	188-189

909822/0829

2851379

33	Br	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	184-185
34	Br	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	196-198
35	Br	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	171-172
36	Br	$i\text{-C}_4\text{H}_9$	178-179
37	Br	$\text{sec.}\text{-C}_4\text{H}_9$	184-186
38	Br	$\text{tert.}\text{-C}_4\text{H}_9$	210-211
39	Br	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	152-153,5
40	Br	$i\text{-C}_5\text{H}_{11}$	164-165,5
41	Br	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	159-160
42	Br	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	155-156
43	Br	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	141-142
44	Br	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{-CH-CH}_2\text{-} \end{array}$	112,5-115
45	Br	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$	131,5-132,5
46	Br	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$	129
47	Br	$\text{C}_6\text{H}_{11}$	213-215
48	Br	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-}$	132,5-133,5
49	Cl	$\text{CH}_3\text{O-(CH}_2)_3\text{-}$	111-113

909822/0829

2851379

Beispiel 50

Herstellung von N-(2,4-Dichlorbenzyl)-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamid

---

5           2,8 g N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid wurden in 20 ml Toluol gelöst, worauf 1,8 g 2,4-Dichlorbenzylamin unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft wurden. Das Gemisch wurde weitere 30 Minuten lang gerührt; danach wurde der Niederschlag durch Filtration gewonnen und mit einer kleinen Menge Diäthyläther gewaschen. Ausbeute: 3,0 g; Schmelzpunkt 165 bis 166 °C.

Beispiel 51

Herstellung von N-(2-Propargyl)-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamid

---

15           2,8 g N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid wurden in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst, worauf 0,6 g Propargylamin unter Rühren bei Raumtemperatur im Verlauf von 5 Minuten zugetropft wurden. Das Gemisch wurde 30 Minuten lang gerührt; danach wurde 20 der Niederschlag durch Filtration gewonnen und mit einer kleinen Menge Diäthyläther gewaschen. Ausbeute: 2,0 g; Schmelzpunkt 167 bis 168 °C.

Beispiel 52

Herstellung von N-(3-Hydroxypropyl)-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamid

---

25           2,8 g N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid wurden in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst, worauf 0,8 g 3-Aminopropanol unter Rühren bei

2851379

5 Raumtemperatur zugesetzt wurden. Das Gemisch wurde eine Stunde lang gerührt. Der Niederschlag wurde durch Filtration gewonnen und aus einem Gemisch aus Dimethylformamid und Aethanol umkristallisiert. Ausbeute: 2,0 g; Schmelzpunkt 138 °C.

Beispiel 53

Herstellung von N-(4-Methylbenzyl)-N'-(2-fluor-4-bromphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamid

10 3,2 g N-(2-Fluor-4-bromphenyl)-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid wurden in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst, worauf 1,1 g 4-Methylbenzylamin unter Rühren bei Raumtemperatur im Verlauf von 5 Minuten zugetropft wurden. Das Gemisch wurde weitere 3 Stunden lang gerührt; danach wurde der Niederschlag durch Filtration gewonnen und mit  
15 einer kleinen Menge Diäthyläther gewaschen. Ausbeute: 2,5 g; Schmelzpunkt 167 bis 168 °C.

Beispiel 54

Herstellung von N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamid

20 22,5 g N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid wurden in 100 ml Aceton gelöst, worauf 5,8 g 25%iges wässriges Ammoniak unter Kühlen im Verlauf von ca. 1 Minute zugetropft wurden, wobei die Temperatur des Gemisches unter 25 °C gehalten wurde. Das Gemisch wurde  
25 weitere 30 Minuten lang gerührt; danach wurde der Niederschlag durch Filtration gewonnen und mit einer kleinen Mengen kaltem Aceton gewaschen. Ausbeute: 22,2 g; Schmelzpunkt 150 bis 151 °C.

2851379

Beispiel 55

Herstellung von N-(2-Aethoxycarbonylmethyl)-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamid

- 5        2,8 g N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid wurden in 60 ml Acetonitril gelöst. Die Lösung wurde auf 22 °C gekühlt; unter Rühren bei Raumtemperatur wurden 1,4 g Aminoessigsäureäthylester-hydrochlorid zugesetzt und dann 1,2 g Triäthylamin im Verlauf von 5 Minuten zugetropft. Das Gemisch wurde eine weitere
- 10      Stunde lang gerührt und dann 30 Minuten lang bei 60 °C gerührt. Das unlösliche Material wurde heiss abfiltriert und das Filtrat zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wurde in 150 ml Chloroform gelöst, mit Wasser gewaschen, getrocknet und zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand
- 15      wurde aus einem Gemisch aus Acetonitril und n-Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 1,8 g; Schmelzpunkt 170 bis 170,5 °C.

Beispiel 56

20      Herstellung von N-(2-Carboxyäthyl)-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamid

- 5,6 g N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid wurden in 50 ml Acetonitril gelöst, worauf 1,8 g  $\beta$ -Alanin zugesetzt wurden. Das Gemisch wurde 7 Stunden lang bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde
- 25      der Niederschlag durch Filtration gewonnen und mit Acetonitril und danach mit Wasser gewaschen. Ausbeute: 2,1 g; Schmelzpunkt 158 bis 159 °C.

909822/0829

2851379

Beispiel 57

Herstellung von N-(2-Aethylthioäthyl)-N'-(2-fluor-4-chlor-phenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamid

- 5 2,8 g N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalimid wurden in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst, worauf 1,1 g 2-Aethylthioäthylamin unter Rühren bei Raumtemperatur im Verlauf von ca. 3 Minuten zuge-
- 10 tropft wurden. Nachdem das Zutropfen beendet war, wurde das Gemisch eine weitere Stunde lang gerührt; dann wurde der Niederschlag durch Filtration gewonnen. Ausbeute: 3,2 g; Schmelzpunkt 147 bis 148 °C nach Umkristallisation aus einem Gemisch aus n-Hexan und Chloroform.

Beispiel 58

- 15 Herstellung von N-(1,2-Bisäthoxycarbonyläthyl)-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamid

- 2,8 g N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalimid wurden in 50 ml Acetonitril gelöst, worauf 2,7 g Asparaginsäurediäthylester-hydrochlorid zugesetzt wurden. Unter Rühren bei Raumtemperatur wurden
- 20 1,2 g Triäthylamin zugetropft. Das Gemisch wurde eine Stunde lang bei Raumtemperatur und dann 2 Stunden lang bei 55 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das unlösliche Material abfiltriert. Das Filtrat wurde zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde in 150 ml Chloroform gelöst,
- 25 worauf die Lösung zweimal mit je 40 ml Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet wurde. Das Chloroform wurde abdestilliert und der Rückstand aus einem Gemisch aus Diäthyläther und n-Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 3,1 g; Schmelzpunkt 109 bis 110 °C.

909822/0829

2851379

Beispiel 59

Herstellung von N-(2-Cyanoäthyl)-N'-(2-fluor-4-chlor-phenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamid

- 2,8 g N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetra-  
5 hydroisophthalimid wurden in 100 ml Tetrachlorkohlen-  
stoff gelöst, worauf unter Rühren bei Raumtemperatur  
0,7 g  $\beta$ -Aminopropionitril zugesetzt wurden. Das Gemisch  
wurde weitere 3 Stunden lang gerührt. Der Niederschlag  
wurde durch Filtration gewonnen und aus Äthylacetat um-  
10 kristallisiert. Ausbeute: 2,6 g; Schmelzpunkt 160 bis  
161 °C.

Beispiel 60

Herstellung von N-(2-Bromäthyl)-N'-(2-fluor-4-chlor-phenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamid

- 2,8 g N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetra-  
15 hydroisophthalimid wurden in 30 ml Acetonitril gelöst,  
worauf 2,05 g 2-Bromäthylamin-hydrochlorid unter Rühren  
bei Raumtemperatur zugesetzt und dann 1,1 g Triäthyl-  
amin zugetropft wurden. Eine weitere Menge von 10 ml  
20 Acetonitril wurde zugesetzt, worauf das Gemisch 90 Minu-  
ten lang gerührt wurde; danach wurde der Niederschlag  
durch Filtration gewonnen. Er wurde in 70 ml Chloroform  
gelöst, worauf die kleine Menge an unlöslichem Material  
abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde zweimal mit je  
25 40 ml Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat  
getrocknet und auf etwa die Hälfte des anfänglichen Vo-  
lumens eingeengt. Das Konzentrat wurde mit n-Hexan ver-  
setzt; nach Kühlen mit Eis wurden die ausgefällten Kri-  
stalle durch Filtration gesammelt. Ausbeute: 1,4 ;

909822/0829

2851379

Schmelzpunkt 165 bis 166 °C.

Beispiel 61

Herstellung von N-(3-Acetyloxypropyl)-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamid

- 5                    1,5 g N-(3-Hydroxypropyl)-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamid wurden in 20 ml Pyridin gelöst, worauf 10 ml Essigsäureanhydrid zugesetzt wurden. Das Gemisch wurde 30 Minuten lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in  
10 200 ml Eis/Wasser gegossen; nach Rühren wurde der Niederschlag durch Filtration gewonnen und mit Wasser gespült. Nach dem Trocknen wurde er aus einem Gemisch aus Aethylacetat und n-Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 0,9 g; Schmelzpunkt 127 bis 128 °C.

15                    Beispiel 62

Herstellung von N-(2-Furfuryl)-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamid

- 5,6 g N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydroisophthalimid wurden in 50 ml Acetonitril gelöst,  
20 worauf eine Lösung von 2,1 g Furfurylamin in 10 ml Acetonitril unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft wurde. Das Gemisch wurde 90 Minuten lang gerührt; danach wurde der Niederschlag durch Filtration gewonnen und mit einer kleinen Menge Diäthyläther gewaschen. Ausbeute: 6,3 g  
25 Schmelzpunkt 149 bis 151 °C.

2851379

Beispiel 63

Herstellung von N-(2-Aethylsulfinyläthyl)-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamid

1,9 g N-(2-Aethylthioäthyl)-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamid wurden in 30 ml Chloroform gelöst, worauf 1,0 g m-Chlorperbenzoesäure unter Rühren bei einer konstanten Temperatur von 3 bis 8 °C in kleinen Mengen im Verlauf von einer Stunde zugesetzt wurde. Das Gemisch wurde 3 Stunden lang bei der gleichen Temperatur gerührt, worauf man es bei Raumtemperatur über Nacht stehen liess. Die Lösung wurde zweimal mit je 20 ml einer 10%igen wässrigen Natriumnitritlösung und dann mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die Chloroformschicht wurde unter vermindertem Druck zur Trockene eingeengt und der Rückstand aus Äthylacetat umkristallisiert. Ausbeute: 1,8 g; Schmelzpunkt 136 bis 137 °C.

Beispiel 64

Herstellung von N-(2-Aethylsulfonyläthyl)-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamid

1,9 g N-(2-Aethylthioäthyl)-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamid wurden in 30 ml Chloroform gelöst, worauf 1,7 g m-Chlorperbenzoesäure unter Rühren bei Raumtemperatur in kleinen Portionen im Verlauf von 5 Minuten zugesetzt wurden. Die Temperatur der Lösung stieg zeitweilig auf 47 °C. Die Lösung wurde 3 Stunden lang bei Raumtemperatur gelöst; danach wurde sie mit Eis gekühlt und der Niederschlag durch Filtration gewonnen und aus Äthylacetat umkristallisiert. Ausbeute: 2,0 g;

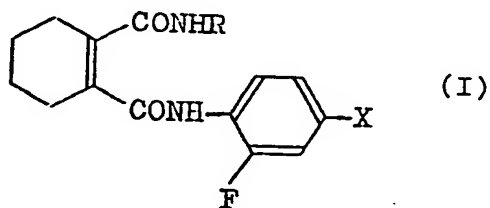
909822/0829

2851379

Schmelzpunkt 150 bis 151 °C.

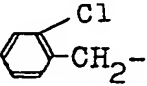
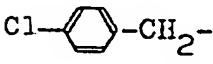
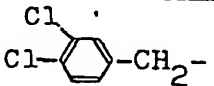
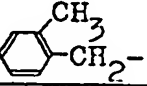
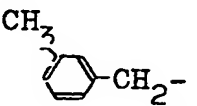
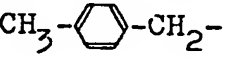
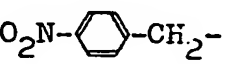
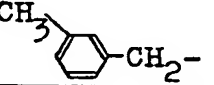
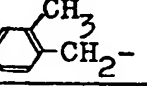
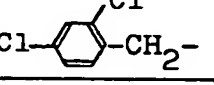
Beispiele 65 bis 89

Die folgenden Verbindungen der Formel I wurden nach ähnlichen Verfahren erhalten, wie sie in den Beispielen 1 bis 3 und 50 bis 64 beschrieben wurden.



909822/0829

2851379

No.	X	R	Smp. (°C)
65	Cl		140-141
66	Cl		156-158
67	Cl		171-172
68	Cl		154-156
69	Cl		138-140
70	Cl		153-154
71	Cl		184-185
72	Cl	$\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$	131-132
73	Cl	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$	118-119
74	Cl	$\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{n-C}_4\text{H}_9 \end{array} \text{CHCH}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ 108	
75	Br		147-148
76	Br		168-169
77	Br		155-157

909822/0829

2851379

No.	X	R	Smp. (°C)
78	Br	$\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$	133-134
79	Br	$\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$	141
80	Br	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$	122-124
81	Br	H	173-175
82	Cl	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}-\overset{i\text{-C}_3\text{H}_7}{\underset{ }{\text{CH}}}-$	128-129
83	Cl	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}-\overset{\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}}{\underset{ }{\text{CH}_2\text{CH}_2}}-\overset{\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}}{\underset{ }{\text{CH}}}-$	129,5-130,5
84	Cl	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}-\overset{\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}}-$	138-139
85	Cl	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{S}-(\text{CH}_2)_2-$	140-141
86	Cl	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{S}-(\text{CH}_2)_2-$	124-125
87	Cl	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{SOC}_2\text{H}_4-$	121-122
88	Cl	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_4-$	154-155
89	Cl	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_4-$	133-134

909822/0829

2851379

Beispiel 90

Ein Spritzpulver wurde hergestellt, indem ein Gemisch aus 30 Gew.-% N-Isopropyl-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamid, 5 Gew.-% Natriumligninsulfonat, 5 Gew.-% Polyäthylenglycoläther (Nonipol 85 <sup>®</sup>) und 60 Gew.-% Ton gemahlen wurde.

Beispiel 91

Ein körniges Präparat wurde hergestellt, indem 10 Gew.-% N-Octyl-N'-(2-fluor-4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamid, 5 Gew.-% Natriumligninsulfonat und 85 Gew.-% Bentonit mit Wasser geknetet und granuliert wurden.

Beispiel 92

Ein emulgierbares Konzentrat wurde aus 20 Gew.-% N-Propyl-N'-(2-fluor-4-bromphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalamid, 75 Gew.-% Xylol und 5 Gew.-% Polyäthylenglycoläther (Nonipol 85 <sup>®</sup>) hergestellt.

Beispiel 93

Biskuittöpfe mit 9 cm Durchmesser wurden mit Kulturlanderde gefüllt. Dann wurden Samen von Fingergras (Digitaria adscendes HENR.), Fuchsschwanz (Amaranthus retroflexus L.) und Sojabohnen (Glycine max Merrill) in die Töpfe gesät und mit einer 0,5 cm dicken Erdschicht bedeckt. Dann wurde die Oberfläche der Erde unter Verwendung einer Spritzpistole gleichmässig mit Verdünnungen von emulgierbaren Konzentraten, die Verbindungen der Formel I enthielten, bespritzt. Die emulgierbaren Kon-

909822/0829

2851379

zentrate wurden mit 10 Liter verdünnt, so dass 4 g, 10 g bzw. 40 g Wirkstoffkomponente pro Ar aufgebracht wurden. Nach 21 Tagen wurden die Wirkungen und die Schädigung der Pflanzen untersucht. Die herbizide Wirkung wird unter Verwendung des folgenden Indexsystems ausgedrückt:

Index	Wirkung	% Hemmung (Unkraut- Abtötung)	
0	Keine	0 %	
1	Sehr gering	0,1 - 50 %	
2	Gering	50,1 - 70 %	
3	Mässig	70,1 - 87,5 %	
4	Hoch	87,6 - 99,9 %	
5	Sehr hoch	100 %	

Die Schädigung der Sojabohnenpflanzen wird unter Verwendung des folgenden Indexsystems ausgedrückt:

Index	Schädigungsgrad	% Schädigung	
0	Keine	0 %	
1	Sehr gering	0,1 - 12,5 %	
2	Gering	12,6 - 30,0 %	
3	Mässig	30,1 - 50,0 %	
4	Hoch	50,1 - 99,9 %	
5	Sehr hoch	100 %	

Die Ergebnisse sind in Tabelle I wiedergegeben, wobei die Verbindungen mit den Nummern der entsprechenden Beispiele bezeichnet sind.

909822/0829

2851379

Tabelle I

Verbindung No.	Menge, g/a	Digitaria adscendes HENR.	Amaranthus retroflexus L.	Glycine max Merrill
1	4 40	5 5	5 5	0 1
2	4 40	5 5	5 5	0 1
3	4 40	5 5	5 5	0 0
4	4 40	5 5	5 5	0 4
5	4 40	5 5	5 5	1 1
6	4 40	5 5	5 5	1 2
7	4 40	5 5	5 5	0 2
8	4 40	5 5	5 5	1 3
9	4 40	5 5	5 5	1 1
10	4 40	5 5	5 5	1 1
11	4 40	3 4	1 5	1 1
12	4 40	5 5	5 5	1 1
13	4 40	5 5	5 5	1 1

909822/0829

14	$\frac{4}{40}$	$\frac{5}{5}$	$\frac{5}{5}$	$\frac{1}{2}$
15	$\frac{4}{40}$	$\frac{4}{5}$	$\frac{3}{5}$	$\frac{0}{0}$
16	$\frac{4}{40}$	$\frac{5}{5}$	$\frac{5}{5}$	$\frac{0}{0}$
17	$\frac{4}{40}$	$\frac{4}{5}$	$\frac{5}{5}$	$\frac{0}{1}$
18	$\frac{4}{40}$	$\frac{5}{5}$	$\frac{5}{5}$	$\frac{0}{3}$
19	$\frac{4}{40}$	$\frac{5}{5}$	$\frac{5}{5}$	$\frac{1}{1}$
20	$\frac{4}{40}$	$\frac{5}{5}$	$\frac{4}{5}$	$\frac{0}{1}$
21	$\frac{4}{40}$	$\frac{5}{5}$	$\frac{4}{5}$	$\frac{0}{0}$
22	$\frac{4}{40}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{1}$
23	$\frac{4}{40}$	$\frac{2}{5}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{1}$
24	$\frac{4}{40}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{1}$
25	$\frac{4}{40}$	$\frac{5}{5}$	$\frac{5}{5}$	$\frac{0}{1}$
26	$\frac{4}{40}$	$\frac{5}{5}$	$\frac{2}{5}$	$\frac{1}{1}$
27	$\frac{4}{40}$	$\frac{5}{5}$	$\frac{5}{5}$	$\frac{0}{0}$
28	$\frac{4}{40}$	$\frac{5}{5}$	$\frac{5}{5}$	$\frac{1}{1}$

30	4 40	5 5	5 5	1 1
31	4 40	5 5	5 5	1 1
32	4 40	5 5	5 5	0 1
33	4 40	5 5	5 5	0 0
34	4 40	5 5	5 5	1 1
35	4 40	5 5	5 5	0 0
36	4 40	5 5	5 5	0 0
37	4 40	5 5	5 5	0 1
38	4 40	3 4	3 4	0 2
39	4 40	5 5	5 5	0 1
40	4 40	5 5	5 5	0 0
41	4 40	5 5	5 5	0 2
42	4 40	5 5	5 5	1 1
43	4 40	5 5	5 5	1 1
44	4 40	5 5	5 5	1 3

2851379

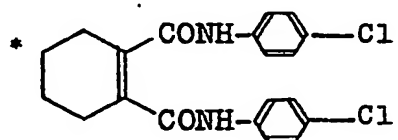
45	4 40	4 5	4 5	0 1
46	4 40	2 4	2 4	0 0
47	4 40	4 5	4 5	0 1
48	4 40	5 5	5 5	0 0
49	4 40	5 5	5 5	1 2
50	10 40	4 5	5 5	0 0
51	10 40	5 5	5 5	0 1
53	10 40	4 5	5 5	0 0
55	10 40	5 5	5 5	0 1
56	10 40	5 5	5 5	0 1
57	10 40	5 5	5 5	0 1
58	10 40	5 5	5 5	0 1
59	10 40	5 5	5 5	0 1
60	10 40	5 5	5 5	0 1
61	10 40	5 5	5 5	0 1

909822/0829

63	10 40	5 5	5 5	0 1
64	10 40	5 5	5 5	0 1
65	10 40	5 5	5 5	0 0
66	10 40	5 5	5 5	0 0
67	10 40	5 5	5 5	0 0
68	10 40	4 5	4 5	0 0
69	10 40	5 5	5 5	0 0
70	10 40	5 5	5 5	0 0
73	10 40	5 5	5 5	0 1
74	10 40	5 5	5 5	0 1
75	10 40	4 5	5 5	0 0
76	10 40	4 5	5 5	0 0
77	10 40	4 4	5 5	0 0
82	10 40	5 5	5 5	0 1
83	10 40	5 5	5 5	0 1

2851379

84	10 40	5 5	5 5	0 1
85	10 40	5 5	5 5	0 1
86	10 40	5 5	5 5	0 1
87	10 40	5 5	5 5	0 1
88	10 40	5 5	5 5	0 1
89	10 40	5 5	5 5	0 1
Vergleich*	40	0	2	0



Smp. 288 bis 289 °C.

909822/0829

2851379

Beispiel 94

Kunststofftöpfe mit einer Fläche von 900 cm<sup>2</sup> wurden mit Kulturlanderde gefüllt; dann wurden die Samen von Fingergras (*Digitaria adscendes* HENR.), Fuchsschwanz (Amaranthus retroflexus L.), weissem Gänsefuss (*Chenopodium album* L.), "inutade" (*Polygonum Blumei* Meisn.), Kohlportulak (*Portulaca oleracea* L.), Mais (*Zea Mays* L.), Sojabohnen (*Glycine Max* Merr.) und Baumwolle (*Gossypium hirsutum* L.) in die Töpfe gesät und danach mit einer 0,5 cm dicken Erdschicht bedeckt. Dann wurde die Oberfläche der Erde in den einzelnen Töpfen unter Verwendung einer Spritzpistole gleichmässig mit wässrigen Verdünnungen von emulgierbaren Konzentraten, die Verbindungen der Formel I enthielten, besprüht. Zu diesem Zweck wurden die emulgierbaren Konzentrate mit 10 Liter Wasser verdünnt, so dass sich eine Konzentration von 2,5 g, 5 g bzw. 10 g der Wirkstoffkomponente (Verbindung der Formel I) pro Ar ergab. Nach 30 Tagen wurden die Wirkungen der einzelnen Verbindungen und die durch die Verbindungen verursachten Schädigungen untersucht. Die Wirkungen und Schädigungen werden in gleicher Weise ausgedrückt wie in Beispiel 93.

Die Ergebnisse sind in Tabelle II wiedergegeben.

909822/0829

2851379

Tabelle II

Ver- bin- dung Nr.	Menge, g/a	Digi- taria ads- cendes HENR.	Amaran-Cheno- thus retro- flexus L.	Cheno- podium album L.	Poly- gonum Blumei Meisn.	Portu- laca ole- racea L.	Zea Maya L.	Gly- cine max Mer- rill	Gosay- pium hirsu- tum L.
1	2,5 5 10	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	1 1 2	0 0 0	1 1 1
2	2,5 5 10	5 5 5	5 5 5	5 5 5	4 5 5	5 5 5	1 2 3	0 0 1	0 1 1
3	2,5 5 10	5 5 5	5 5 5	5 5 5	4 5 5	5 5 5	1 2 1	0 0 1	0 0 1
4	2,5 5 10	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	1 2 2	0 0 1	0 1 2
5	2,5 5 10	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	2 2 3	0 0 1	2 3 3
6	2,5 5 10	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	1 2 2	0 0 1	2 3 2

909822/0829

2851379

7	$\frac{2,5}{5,10}$	555	555	555	555	555	555	555	122	000	013
8	$\frac{2,5}{5,10}$	555	555	555	555	555	555	555	123	011	012
9	$\frac{2,5}{5,10}$	555	555	555	555	555	555	555	122	011	001
10	$\frac{2,5}{5,10}$	555	555	555	555	555	555	445	223	001	001
12	$\frac{2,5}{5,10}$	555	555	555	555	555	555	555	112	011	001
13	$\frac{2,5}{5,10}$	555	555	555	555	555	555	555	233	011	223
14	$\frac{2,5}{5,10}$	555	555	555	555	555	555	455	122	011	012
18	$\frac{2,5}{5,10}$	555	555	555	555	555	555	555	122	000	011

909822/0829

2851379

26	2,5 5 10	555	555	555	555	555	555	112	000	000
27	2,5 5 10	555	555	555	555	555	555	233	011	112
28	2,5 5 10	555	555	455	555	555	555	222	000	000
29	2,5 5 10	555	555	555	555	555	555	123	001	123
30	2,5 5 10	555	555	555	555	555	455	223	011	123
31	2,5 5 10	555	555	555	555	555	455	122	012	012
32	2,5 5 10	555	555	555	555	555	455	223	111	112

909822/0829

2851379

33	2,5 5 10	555	555	555	455	555	112	001	001
34	2,5 5 10	555	555	555	445	555	111	000	001
35	2,5 5 10	555	555	555	555	555	112	001	000
36	2,5 5 10	555	555	555	445	555	112	000	000
37	2,5 5 10	555	555	555	445	555	111	000	000
39	2,5 5 10	555	555	555	445	555	112	000	000
40	2,5 5 10	555	555	555	455	555	011	000	000

909822/0829

2851379

41	2,5 5 10	555	555	555	445	555	011	000	000
42	2,5 5 10	555	555	555	445	555	011	000	000
43	2,5 5 10	555	555	555	455	555	122	001	000
47	2,5 5 10	555	555	555	444	555	222	000	001
52	2,5 5 10	555	555	555	455	555	222	111	122
62	2,5 5 10	555	555	555	555	455	012	000	001
65	2,5 5 10	455	555	455	235	555	000	000	000
67	2,5 5 10	455	555	455	444	555	001	000	000

909822/0829

2851379

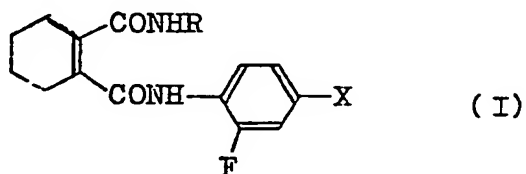
70	2,5 5 10	4 5 5	5 5 5	4 4 5	3 3 4	5 5 5	0 0 1	0 0 0	0 0 0
71	2,5 5 10	5 5 5	5 5 5	5 5 5	4 5 5	5 5 5	0 1 0	0 0 0	0 0 0
72	2,5 5 10	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	1 2 3	0 0 1	0 0 2
78	2,5 5 10	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	0 1 1	0 1 1	0 0 0
79	2,5 5 10	3 5 5	4 5 5	4 5 5	5 5 5	4 5 5	0 1 2	0 0 1	0 0 1
80	2,5 5 10	4 4 5	4 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	0 0 1	0 0 1	0 0 0
81	2,5 5 10	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	5 5 5	1 2 3	0 0 1	0 1 2

2851379

Zusammenfassung

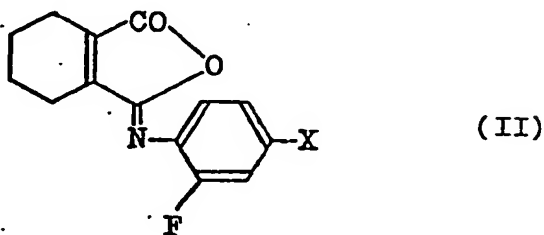
Tetrahydrophthalamidderivate

Die Verbindungen entsprechen der Formel:



- 5    worin X und R die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

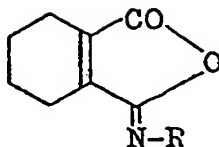
Die Verbindungen können hergestellt werden, indem man eine Verbindung der Formel:



- 10 mit einer Verbindung der Formel  $R-NH_2$  umgesetzt oder zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, worin R keinen Wasserstoff darstellt, eine Verbindung der Formel:

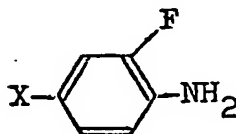
909822/0829

2851379



(IV)

worin R keinen Wasserstoff darstellt, mit einem Amin der Formel:



(V)

5 umsetzt.

Die Verbindungen der Formel I können in Kombination mit mindestens einem festen oder flüssigen Träger als Wirkstoffkomponenten von herbiziden Mitteln verwendet werden.

E

909822/0829